

DOCKET NO.: 210184 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: DYLLICK-BRENZINGER Rainer et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/00535

INTERNATIONAL FILING DATE: January 25, 2000

FOR: ANTIFOAMS AND/OR DEAERATORS BASED ON OIL-IN-WATER DISPERSIONS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

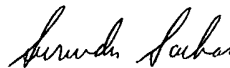
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 03 546.6	29 January 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/00535. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

10440-122850

5-11-68
10-1-68
10-1-68



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00 / 535



4

REC'D 28 FEB 2000	
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen"

am 29. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D und D 21 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. Dezember 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 03 546.6

Seiler

Patentansprüche

1. Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der dispergierten hydrophoben Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthält.
2. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase
 - (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thia-oxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen und
 - (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Glycerin-ester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der Polyglycerin-ester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteiligen inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungenenthält.

3. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase
 - (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
 - (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und
 - (b2) Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteilige inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen enthält.
4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als Stabilisator enthalten.
5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats und/oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.
6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxid-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen enthält.
7. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆ bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆

bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆-bis C₃₀-alkan-1-ols, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen enthält.

- 5 8. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 5 bis 70 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält.
- 10 9. Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirkende Komponente in Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung, der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung zum Entschäumen und/oder Entlüften der wäßrigen Medien einsetzt.
- 20 11. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier einsetzt.
- 25 12. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung in wäßrigen Systemen verwendet, deren Temperatur oberhalb von 40°C liegt.
- 30

35

40

45

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame

10 Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten.

Aus der EP-A-0 149 812 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die 0,05 bis 5 Gew.-% eines hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- oder Copolymerisates von

15 Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator enthalten. Die Ölphase der Emulsionen enthält beispielsweise als entschäumend wirkende Verbindungen einen

C₁₂-C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese

20 oder nach dem Ziegler-Verfahren erhalten werden und die gegebenenfalls noch alkoxyliert sind. Weitere entschäumend wirkende Substanzen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂-C₂₂-Carbonsäuren mit einem 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkohol und/oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder

25 Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen beträgt 0,5 bis 15 µm.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wäßrige emulgatorhaltige Öl-in-

30 Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alkohole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe,

35 Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienenwachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit min-

40 destens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination

45 mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-

Wasser-Emulsionen sind mit Hilfe eines wasserlöslichen Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 662 172 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die beispielsweise in Papierfabriken als Entschäumer eingesetzt werden und die auch bei höheren Temperaturen der Wasserkreisläufe noch ausreichend wirksam sind. Solche Entschäumer enthalten in der Ölphase

- 10 (a) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- 15 (b) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind und
- 20 (c) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt. Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C enthalten. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind ebenfalls mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert.

25 Aus der EP-A-0 696 224 sind wäßrige Antischaummitteldispersionen bekannt, deren dispergierte Phase Fettalkohole mit Schmelzpunkten über 40°C und Ketone mit Schmelzpunkten über 45°C sowie gegebenenfalls natürliche oder synthetische Wachse mit Schmelzpunkten über 30 50°C enthält.

Aus der EP-A-0 732 134 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien bekannt, wobei die Öl-Phase der Emulsionen

- 35 (a) mindestens einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, oder Mischungen
- 40 der genannten Verbindungen und
- (b) mindestens einen Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure
- 45 mindestens 20 C-Atomen im Molverhältnis 1 zu mindestens 1 enthält, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenen-

falls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten.

10

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19835968.3 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen bekannt, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und

gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten und die mit Hilfe von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase eines Säuregruppen aufweisenden wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon stabilisiert sind. Aus der DE-A-19641076 sind Entschäumer bekannt, die sowohl als Ölent-
schäumer als auch in Form eines Emulsionsentschäumers in der Papierindustrie verwendet werden. Die Ölphase der Entschäumer enthält als wirksame Bestandteile Reaktionsprodukte, die beispielsweise durch Umsetzung von Mono- oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren und/oder deren Methyl- und/oder Ethylestern
erhältlich sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen zur Verfügung zu stellen.

30

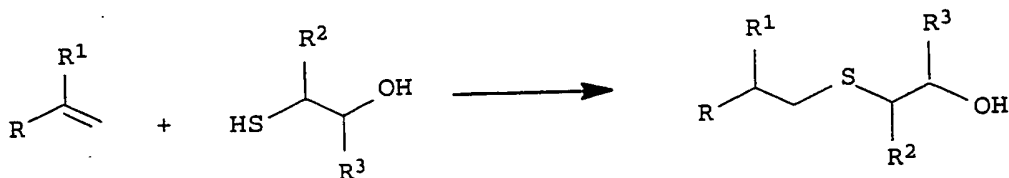
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der dispergierten hydrophoben Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls

weitere Bestandteile enthalten, wenn die Ölphase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthält.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirkende Komponenten in Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.

3-Thiaalkan-1-ole erhält man durch Umsetzung von α -Olefinen mit Mercaptoalkoholen. Die Addition der Thiofunktion der Mercaptoalkohole erfolgt in Gegenwart von Sauerstoff oder Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen (z.B. 80 bis 120°C) Radikale bilden, wie Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril. Die Addition der Thioetherfettalkohole an α -Olefine verläuft radikalisch mit Anti-Markovnikov-Orientierung, vgl. Angew. Chem., Bd. 82, 276-290 (1970), nach folgendem Schema

10



15

wobei

R = C₈- bis C₃₀-Alkyl und

20

R¹ = H, C₁- bis C₅-Alkyl, vorzugsweise CH₃ und Phenyl,

R², R³ = H, CH₃, C₂H₅ und Phenyl bedeuten.

25 Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungsprodukte von α -Olefinen mit Mercaptoethanol werden beispielsweise zur Herstellung von Tensiden (vgl. US-A-4 040 781) oder in hydraulischen Flüssigkeiten (vgl. US-A-4 031 023) verwendet. Aus den 3-Thiaalkan-1-olen erhält man beispielsweise durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid, PhICl₂, NaIO₄, t-BuOCl, Kaliumpermanganat, Wolframsäuren oder Persäuren (z.B. Peressigsäure oder Perbenzoesäure) die entsprechenden 3-Thiaoxid-alkan-1-ole.

35 3-Thiadioxid-alkan-1-ole sind ebenfalls aus den 3-Thiaalkan-1-olen durch Oxidation mit den genannten Oxidationsmitteln erhältlich, wobei man jedoch unter anderen Reaktionsbedingungen arbeitet, z.B. erhöht man die Konzentration des Oxidationsmittels und die Temperatur, bei der die Oxidation durchgeführt wird.

40 Aus den 3-Thiaalkan-1-olen, den 3-Thiaoxid-alkan-1-olen bzw. den 3-Thiadioxidalkan-1-olen erhält man die entsprechenden Ester durch Veresterung mit Säuren. Man kann beispielsweise Ester der Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure als auch Ester organischer Säuren herstellen, z.B. Ester der Thiaverbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren, Phosphonsäuren oder Sulfonsäuren. Außer Monocarbonsäuren eignen sich auch Di- und Polycarbonsäuren wie Adipinsäure, Weinsäure und Citronensäure. Besonders bevorzugte

Komponenten für die erfindungsgemäßen Entschäumer sind C₁₆- bis C₂₄-Carbonsäuren wie Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Behensäure.

5 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen können entweder allein oder in Kombination mit bekannten, als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen die hydrophobe Phase von Entschäumern und/oder Entlüftern bilden. Die hydrophobe Phase von erfindungsgemäßen Entschäumern und/oder Entlüftern kann beispielsweise folgende Komponenten enthalten:

- 15 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen und
- 20 (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäure-ester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der
- 25 Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteiligen inerten Feststoffen und Mischungen der genannten Verbindungen.
- 30

35 Bevorzugt sind Entschäumer und/oder Entlüfter, deren Ölphase

- 40 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
- (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und

45

(b2) Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteilige inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen enthält.

15 Die hydrophobe Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter enthält als Komponente (a) z.B. 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxid-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, eines Esters der genannten Verbindungen oder deren Mischungen. Die hydrophobe
20 Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter enthält vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆-bis C₃₀-alkan-1-ols oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, deren hydrophobe Phase 5 bis 85 Gew.-% eines
25 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält. Die Verbindungen der Komponente (b) sind zu 25 bis 95, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% am Aufbau der Ölphase beteiligt. Bei den bevorzugt in Betracht kommenden Entschäumern beträgt der Anteil der Komponente (b1) 2 bis 20 und der der Komponente (b2) 13 bis 75 Gew.-%.

30 Die Komponente (b) der Entschäumer und/oder Entlüfter umfaßt alle Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter bekannt sind. Beispiele hierfür sind Glycerinester von Fettsäuren, mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül. Weitere geeignete Verbindungen
35 sind C₁₂- bis C₃₀-Alkohole wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol, sowie synthetisch hergestellte Alkohole, die beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältliche gesättigte, geradkettige, unverzweigte
40 Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkoholgemische. Die Alkohole können beispielsweise bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten. Sehr wirksame Entschäumer enthalten beispielsweise Mischungen aus mindestens einem C₁₂- bis C₂₆-Alkohol und
45 mindestens einem Fettalkohol mit 28 bis 48 C-Atomen im Molekül, vgl. EP-A-0 322 830. Anstelle der reinen Alkohole können als entschäumend wirkende Verbindungen auch Destillationsrückstände

eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxy-

5 lierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, daß man die langkettigen Alkohole bzw. Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid

10 oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis

15 zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.

20

Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindungen sind beispielsweise Fettsäureester von C_{12} - bis C_{22} -Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C_1 - C_{18} -Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C_1 - bis C_{18} -Alkohole zur Ver-

25 esterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol und Stearylalkohol oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol oder 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.

35

Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C_{12} - bis C_{36} -Carbonsäure

40 verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, daß Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

45 Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche

Polyglycerine enthalten Mischungen aus polymeren Glycerinen, z.B. Mischungen aus Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Penta-glycerin und Hexaglycerin und gegebenenfalls höher kondensierten Polyglycerinen. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %.

Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicocensäuren, Dococensäuren wie Eruksäure oder mehrfach ungesättigte Säuren wie Octadecendiensäuren und Octadecentriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen der genannten Carbonsäuren. Als Entschäumer geeignete Ester von Polyglycerinen sind beispielsweise in der

15 EP-A-0 662 172 beschrieben.

Andere als Entschäumer und/oder Entlüfter für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien geeignete Verbindungen, die entweder allein oder zusammen mit mindestens einem Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen eingesetzt werden, sind Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül im Molverhältnis 1 zu mindestens 1, wobei die freien OH-Gruppen dieser

25 Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren teilweise oder ganz verestert sind. Vorzugsweise verwendet man Ester aus Tetriten, Pentiten und/oder Hexiten mit mindestens 22 C-Atome aufweisenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 zu mindestens 1,9. Besonders bevorzugt werden Ester aus Mannit und/oder Sorbit mit

30 Behensäure im Molverhältnis von 1 zu mindestens 1, vorzugsweise 1 zu mindestens 1,9 eingesetzt. Außer den in Betracht kommenden Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit eignen sich Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Pentaerythrit, Sorbitan und Erythrit. Unter Zuckeralkoholen werden die aus Monosacchariden durch Reduktion

35 der Carbonylfunktion entstehenden Polyhydroxyverbindungen verstanden, die selbst keine Zucker sind. Man kann auch die Anhydroverbindungen einsetzen, die aus Zuckeralkoholen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen. Besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter erhält man wenn Zuckeralkohole mit C₂₂- bis

40 C₃₀-Fettsäuren verestert werden. Sofern man die mit Zuckeralkoholen nur teilweise mit einer mindestens 20 C-Atome enthaltenden Fettsäure verestert, kann man die nicht veresterten OH-Gruppen des Zuckeralkohols mit einer anderen Carbonsäure verestern, z.B. eine C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäure einsetzen. Ester dieser

45 Art werden in der EP A-0 732 134 beschrieben.

Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der zum Stand der Technik genannten EP A-0 696 224 bekannt. Außerdem eignen sich die aus der DE-A 196 41 076 bekannten Umsetzungsprodukte von z.B. Mono- und/oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren sowie mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren als Zusatz zur hydrophoben Phase der erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter.

Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei Normaldruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander zur Herstellung von Entschäumer- und Entlüfterdispersionen eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C, z.B. 70 bis 120°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser emulgiert, so daß man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält. Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt beispielsweise 0,4 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm. Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden beispielsweise mit Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen stabilisiert. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, daß man die als Entschäumer und/

oder Entlüfter wirkenden Verbindungen in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon emulgiert. Man erhält auf diese Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagerstabile
 5 Dispersionen. Die in Wasser dispergierte organische Phase ist zu beispielsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersionen beteiligt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die in Wasser emul-
 10 gierte Ölphase fest, so daß man Dispersionen erhält, die lagerstabil sind.

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen können gegebenenfalls feinteilige, praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe
 15 mit Teilchengrößen $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,1 bis $10 \mu\text{m}$ in einer Menge von beispielsweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 35 % des Gewichts der Ölphase der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthalten. Geeignete inerte Feststoffe sind z.B. Kaolin, Kreide, Bentonit, Talkum, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Harnstoff-Formaldehyd-
 20 Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente und mikrokristalline Cellulose. Die Verwendung solcher Feststoffe in Entschäumern ist aus der DE-A-36 01 929 bekannt.

Besonders vorteilhaft sind Entschäumerdispersionen, die 0,01 bis
 25 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon enthalten. Die Entschäumerdispersionen können jedoch auch übliche nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als alleinige Stabilisatoren oder als Co-Emulgatoren enthalten. Sie werden
 30 beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen eingesetzt. Hierbei handelt es sich z.B. um gebräuchliche grenzflächenaktive Stoffe, die mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als alleiniger Emulgator oder als Co-Emulgator mit einem anioni-
 35 schen amphiphilen Copolymerisat eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können auch in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise Mischungen aus anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulga-
 40 tor in Betracht kommenden oberflächenaktiven Verbindungen sind in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen als Bestandteil von Entschäumerformulierungen beschrieben. Solche Co-Emulgatoren sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, alkoxylierte Alkylphenole, oxethylierte ungesät-
 45 tigte Öle wie Reaktionsprodukte aus einem Mol Ricinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid, sulfierte Ethoxylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol sowie deren Natrium- oder Ammonium-

salze, Alkylarylsulfonate, Sulfonate von Naphthalin und Naphthalinkondensaten, Sulfosuccinate und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, mehrwertige Alkohole, Amine oder Carbonsäuren. Besonders wirksame Co-Emulgatoren sind sulfiierte Alkyldiphenyloxide, insbesondere bis-sulfiierte Alkyldiphenyloxide wie bis-sulfiiertes Dodecyldiphenyloxid.

Die Herstellung der bevorzugten Entschäumerdispersionen erfolgt beispielsweise so, daß man zunächst die Komponenten aufschmilzt, die die Ölphase bilden, sie dann in Wasser emulgiert, ein Säuregruppen enthaltendes, wasserlösliches, amphiphiles Copolymerisat oder Salz davon und gegebenenfalls mindestens einen der oben beschriebenen üblichen Co-Emulgatoren der noch heißen Emulsion, wenn die emulgierten Öltröpfchen noch flüssig sind, zusetzt und die Öl-in-Wasser-Emulsion unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Dispersion abkühlt. Die genannten Stabilisatoren können jedoch auch nach dem Abkühlen der Öl-in-Wasser-Emulsion, wenn die Öltröpfchen fest geworden sind, der Entschäumer-Dispersion zugesetzt werden.

Eine Verfahrensvariante zur Herstellung besonders lagerstabiler Entschäumer-Dispersionen besteht darin, daß man die geschmolzene Ölphase in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen enthaltenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats emulgiert und mindestens einen Co-Emulgator nach dem Emulgieren zur heißen Öl-in-Wasser-Emulsion oder nach dem Abkühlen auf beispielsweise Raumtemperatur zur Entschäumer-Dispersion zusetzt. Wie sich gezeigt hat, neigen Entschäumer-Dispersionen, die außer dem amphiphilen anionischen Copolymerisat noch mindestens einen Co-Emulgator enthalten, noch weniger zum Verdicken bzw. Aufrahmen als diejenigen Entschäumer-Dispersionen, die nur ein amphiphiles anionisches Copolymerisat als Stabilisator enthalten.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten Einheiten von

- (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

40

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man

45

vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec.-Butylacrylat.

5 Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

- (b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Acrylamido-propan-3-sulfonsäure, 10 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form.

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure 15 nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen 20 Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert. Die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate beträgt 25 beispielsweise 1000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 350 mg KOH/g Polymer.

30 Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, die mit amphiphilen Copolymerisaten stabilisiert sind, wobei die Copolymerisate

35 (a) 95 bis 45 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

(b) 5 bis 55 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

40 einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

(a) 45 bis 80 Gew.-% Styrol,

45 (b) 55 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

(c) zusätzlich weitere Monomere

einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalbestern einpolymerisiert enthalten. Solche Copolymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umsetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die Reaktion jedoch nur soweit geführt, daß nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alkoholen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter sind in wäßrigen Systemen, die zum Schäumen neigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 40°C, sehr wirksam. Sie haben gegenüber bekannten Entschäumern eine wesentlich verbesserte Langzeitwirkung. Die wäßrigen Dispersionen werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wäßrigen Medien beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie und in Kläranlagen eingesetzt. Von besonderem Interesse ist jedoch die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wäßrigen Mediums meistens oberhalb von 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von 45 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken sowohl als Entschäumer auch als Entlüfter. In manchen Fällen ist die entlüftende Wirkung ausgeprägter als die entschäumende Wirkung. Sie können als Entschäumer oder Entlüfter verwendet werden. Sie werden auch mit Vorteil bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem

schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 0,002 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die 5 Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

Beispiele

- 10 Die Aufrahmtendenz der Dispersionen wurde mit dem sogenannten Zentrifugentest bestimmt. Dazu wurde die Dispersion in ein 97 mm langes Zentrifugenglas bis zu einer Höhe von 75 mm gegossen und 30 Min bei 5 000 U/min zentrifugiert. Je größer die unten abgetrennte Menge an Wasser war, desto geringer die Stabilität der 15 Dispersion. Gemessen wurde die Höhe vom Boden des Zentrifugenglases bis zur Fettphasenfront.

Die entlüftende Wirkung wurde mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,38 %igen Papierstoffsuspension bei 20 40°C genau soviel zugab, daß sich eine Konzentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase (Wirksubstanz) ergab. Man bestimmte den Luftgehalt kontinuierlich mittels Ultraschallab- schwächung vor der Dosierung der Entschäumer und während der er- 25 sten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftgehalt nahm zunächst ab und stieg gegen Ende der Messung wieder an. In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papierstoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist beschrieben in TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

- 30 Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines Entlüfters 1,44 Vol.-% Luft. In der Tabelle ist unter der Rubrik minimaler Luftgehalt der Gehalt an Luft in Vol.-% nach Dosierung der Entlüfter angegeben. Je kleiner diese Zahl ist, um so wirksa- 35 mer ist der Entlüfter.

Die Langzeitwirkung der Entschäumer bzw. Entlüfter wurde be- stimmt, indem man den Luftgehalt der Papierstoffsuspension nach 5 Minuten mit dem minimalen Luftgehalt (unmittelbar nach der Dosie- 40 rung des Entlüfters) verglich. Der in der Tabelle für die Langzeitwirkung angegebene Wert ist die Differenz aus dem Wert für die entlüftende Wirkung nach 5 Minuten und dem Wert, der unmittelbar nach der Dosierung gemessen wird. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Langzeitwirkung.

Die angegebenen Teilchengrößen sind Mittelwerte, die mit Hilfe eines Coulter LS 230 Gerätes an ca. 0,1 %igen Dispersionen bestimmt wurden. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung.

5

Herstellung von 3-Thiaalkan-1-olen

Thiaalkanol A

In einem Reaktor aus V2A-Stahl wurden 402 g (1,3 Mol) eines
 10 C₂₀-/C₂₄- α -Olefingemisches (Schmelzpunkt ca. 50°C) auf eine Temperatur von 65°C erhitzt. Danach tropfte man 101,5 g (1,3 Mol) 2-Mercaptoethanol innerhalb von 30 Minuten zu und leitete kontinuierlich einen Luftstrom über die Reaktionsmischung. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während der Mercaptoethanolzugabe auf 84°C an. Nach Beendigung der Zugabe von Mercaptoethanol wurde das Reaktionsgemisch noch 10 Stunden bei einer Temperatur von 100°C gerührt und danach nicht umgesetztes Mercaptoethanol abdestilliert. Anschließend wurden restliche flüchtige Verunreinigungen mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation entfernt. Man er-
 15 hielt 398 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol B

In einem mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor aus V2A-Stahl
 25 wurden 309 g (1,0 Mol) eines C₂₀-/C₂₄- α -Olefingemisches mit einem Schmelzpunkt von ca. 50°C auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Zu der Schmelze tropfte man innerhalb von 30 Minuten 70 g (0,9 Mol) 2-Mercaptoethanol und leitete gleichzeitig einen Luftstrom über die Reaktionsmischung. Die Temperatur stieg bis auf 84°C an. Nach
 30 Zugabe des Mercaptoethanols wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Stunden bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanolgehalt unter 0,3 % lag. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C ab und entfernte anschließend unter einem Druck von 75 mbar die flüchtigen Anteile. Man erhielt 378 g eines farblosen Wachses mit
 35 einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol C

In einen Reaktor aus V2A-Stahl wurden 309 g (1,0 Mol) eines C_{20/24}
 40 α -Olefingemisches (Schmelzpunkt ca. 50°C) und 70 g (0,9 Mol) Mercaptoethanol gleichzeitig über einen Zeitraum von 30 Minuten zudosiert und gleichzeitig ein Luftstrom über das Reaktionsgemisch geleitet. Die Temperatur stieg bis auf 95°C an. Nach erfolgter Dosierung wird 20 h bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanol-Gehalt
 45 unter 0,3 Gew.-% abgefallen war. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C und entfernte danach die flüchtigen An-

teile unter einem Druck von 75 mbar. Man erhielt 365 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol D

5

Man arbeitete wie bei der Herstellung von Thiaalkanol B beschrieben, setzte jedoch anstelle von 0,9 Mol 2-Mercaptoethanol jetzt 0,8 Mol 2-Mercaptoethanol ein.

10 Thiaalkanol E

Herstellung wie bei Thiaalkanol B beschrieben, jedoch mit der einzigen Ausnahme, daß man 0,95 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

15 Thiaalkanol F

Herstellung wie Thiaalkanol B, jedoch mit der Änderung, daß man 0,85 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

20 Beispiel 1

Mit Hilfe eines Ultraturrax und eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hatte.

Die hydrophobe Phase bestand aus folgenden Komponenten:

30 (a) 664 Teilen des Thiaalkanols B,

(b) 56 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %),

35

(c) 254,8 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren.

40 Die Wasserphase bestand aus:

2 560 Teilen vollentsalztem Wasser,
28 Teilen einer 40 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen
45 Styrol mit einer Säurezahl von 320 mg KOH/g Polymer und einer Molmasse von 5 500 sowie 3,5 Teilen eines Xanthan Gummis.

Die wäßrige Lösung wurde auf eine Temperatur von 95°C erhitzt.

Die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax während 2 Minuten emulgiert. Die Emulsion wurde in 3 Teile geteilt, die dann bei Drücken von 10, 20 bzw. 40 bar mittels eines Hochdruck-homogenisators emulgiert und jeweils sofort nach der Emulgierung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersionen sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 2

15 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die hydrophobe Phase aus folgenden Komponenten bestand:

(a) 92 Teilen des Thiaalkanol A,

20

(b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch (Veresterungsgrad 60 %) sowie

25

(c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₈-Fettsäuren.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen Wasser, 5 Teilen einer 27 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 25 Teilen Acrylsäure und 75 Teilen Styrol mit einer Molmasse von 16.000 D und einer Säurezahl von 240 mg KOH/g Polymer.

35 Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in eine auf 80°C erhitzte wäßrige Lösung unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und dann während 45 Sekunden emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in der Tabelle angegeben.

40

Beispiel 3

45 Nach den Angaben von Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die hydrophobe Phase aus

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols D,
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) und
- (c) 36,4 Teilen Glycerintrierester von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren bestand.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser, 4 Teilen einer 40 %igen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) sowie 0,5 Teilen eines Xanthan-Gummis. Die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und anschließend während 45 Sekunden emulgiert und unmittelbar nach der Emulgierung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 4

Mit Hilfe eines Ultraturrax wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 % am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hatte. Die hydrophobe Phase bestand aus folgenden Komponenten:

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols E,
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) und
- (c) 36,4 Teilen Glycerinester von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser, 4 Teilen einer 40 %igen wäßrigen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) sowie 0,5 Teilen eines handelsüblichen Xanthan-Gummis. Die Komponenten (a) bis (c) der hydrophoben Phase wurden gemischt und auf

eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase innerhalb von 15 Sekunden unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax eingetragen und anschließend während 45 Sekunden emulgiert. Die Öl-in-Wasser-Emulsion wurde in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 5

10 Nach den Angaben in Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, indem man eine Ölphase aus

(a) 92 Teilen des Thiaalkanols F,

15 (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) sowie

20

(c) 36,4 Teilen Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren

in einer wäßrigen Phase emulgierte. Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser und 4 Teilen einer 45 %igen
25 wäßrigen Lösung eines Bis-sulfonylierten-dodecyldiphenyloxids (Dowfax 2A1). Die Komponenten (a) bis (c) der Ölphase wurden gemischt, auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase innerhalb von 15 Sekunden unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax eingetragen und anschließend
30 45 Sekunden emulgiert. Sofort nach der Emulgierung kühlte man die Mischung ab. Die Eigenschaften der so erhaltenen Öl-in-Wasser-Dispersion sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel

35

Nach den Angaben in der EP-A-0662172 stellte man zunächst eine Ölphase aus folgenden Komponenten her:

(a) 18 Teile eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren,
40

(b) 5 Teile eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen, mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch (Veresterungsgrad 60 %) und
45

- (c) 2 Teile eines Fettsäureesters, der durch Verestern eines C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuregemisches mit einem Blockcopolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 3 : 7 vom Molekulargewicht 1200 g/Mol erhältlich ist.

5

Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in einer wäßrigen Phase aus 70 Teilen vollentsalztem Wasser, 3 Teilen eines Emulgators, der

- 10 Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halbester und 1 Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure vom K-Wert 270 sowie 0,2 Teile Natronlauge emulgiert. Hierzu erhitzte man zunächst die wäßrige Phase auf eine Temperatur von 80°C und emulgierte die hydrophobe

- 15 Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während einer Minute. Sofort nach der Emulgierung wurde die Mischung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in der Tabelle angegeben.

20 Beispiel 6

Nach den Angaben in Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase folgende Zusammensetzung hatte:

- 25 (a) 644 Teile Thiaalkanol C,

- (b) 56 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) sowie
- 30

- (c) 254,8 Teile Glycerintrierester von C₁₆-C₁₈-Fettsäuren.

- 35 Die Wasserphase bestand aus:

2560 Teilen vollentsalztem Wasser,

12 Teilen eines Polyglycerinesters aus Polyglycerin einer mittleren Molmasse von 200 und Ölsäure im Molverhältnis 1 : 1,7 und

- 40 3,5 Teilen eines Xanthan-Gummis.

Die wäßrige Lösung wurde mit den Komponenten (a), (b) und (c) wie im Beispiel 1 angegeben, bei Drücken von 20 bzw. 40 bar zu einer Öl-in-Wasser-Dispersion verarbeitet.

45

Beispiel 7

Es wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, indem man eine hydrophobe Phase aus

5

(a) 92 Teilen des Thiaalkanols B,

(b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %),

15

(c) 16 Teilen eines hydrierten Rizinusöls mit Jodzahl < 5 sowie

(d) 4 Teilen eines feinteiligen Kaolins Teilchengröße 98 % $< 2 \mu\text{m}$

unter starkem Rühren mit einem Ultraturrax bei 85°C vorlegt und die erwärmte wäßrige Phase bestehend aus

20

370 Teilen vollentsalztem Wasser sowie

2,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) innerhalb

25 von 20 sek eintrug und während 30 sek emulgierte. Die so hergestellte Voremulsion wurde anschließend 2 mal bei 85°C in einer Kolloidmühle mit einer Spalteinstellung von $1 \mu\text{m}$ homogenisiert und sofort mit Eis auf 25°C abgekühlt, so daß man eine feinteilige Dispersion der Komponenten der hydrophoben Phase in Wasser er-

30 hielt (mittlerer Teilchendurchmesser $2,6 \mu\text{m}$).

35

40

45

Tabelle

Beispiel	Druck während der Homogenisierung [bar]	Teilchengröße der O/W- Dispersionen [µm]	Viskosität der O/W- Dispersionen [mPas] ²⁾	Lagerstabilität der O/W- Dispersionen bei 30°C/+5°C innerhalb eines Monats	Minimaler Luftgehalt [Vol.-%]	Langzeitwirkung (5 min) [Vol.-%]	Aufrahtmendenz nach Zentrifugentest, 5000 UpM [mm]
1a)	10	3,0	100	Homogen	0,24	0,17	8
1b)	20	3,0	88	"	0,24	0,18	8
1c)	40	2,1	70	"	0,23	0,13	11
2		2,9	20	"	0,26	0,22	5
3		2,2	240	"	0,25	0,18	
4		2,2	250	"	0,22	0,13	
5		4,1	65 61 ¹⁾	"	0,27	0,14	
6a)	20	8,0	97	gering zwei- phasig	0,26	0,09	
6b)	40	8,7	160	"	0,25	0,09	
7)		2,6	130	Homogen	0,25	0,18	
Ver- gleichs- beispiel		4,7	530	aufgerahmt	0,29	0,32	15

1) nach Zugabe von 0,7 Teilen eines bis-sulfonierten Dodecyldiphenyloxids

2) gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 100 UpM

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen

5 Zusammenfassung

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten sowie die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als Entschäumer und/oder Entlüfter.

15

20

25

30

35

40

45

